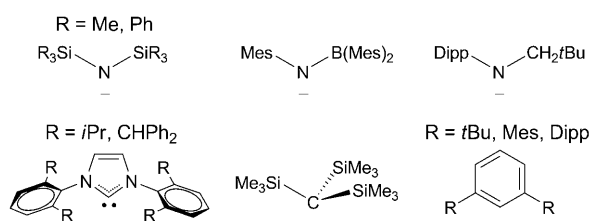


Zweifach koordinierte Übergangsmetallzentren mit Metall-Metall-Bindungen**

Patrick L. Holland*

Elektronenmangelverbindungen · Eisen · Niedrig - koordinierte Metalle · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Xenophile Komplexe

Die häufigsten Koordinationszahlen von Komplexen der Übergangsmetalle sind vier, fünf und sechs. Der Einsatz sehr raumfüllender Hilfsliganden kann jedoch die Isolierung von Komplexen mit niedrigen Koordinationszahlen wie drei oder sogar zwei ermöglichen.^[1,2] Schema 1 zeigt einige Beispiele



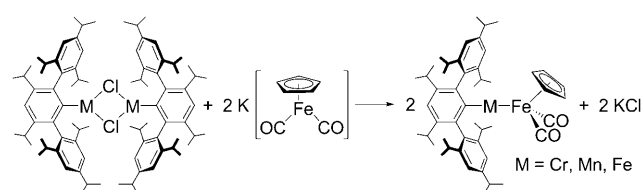
Schema 1. Sperrige Hilfsliganden, die zur Stabilisierung von Komplexen mit zweifach koordinierten 3d-Übergangsmetallzentren eingesetzt wurden. Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂, Dipp = 2,6-di-*i*-Pr₂C₆H₃.

für Hilfsliganden, die eine Zweifachkoordination erzwingen.^[2,3] Die beträchtliche sterische Abschirmung dieser Hilfsliganden hindert weitere Liganden und Solventien daran, sich an das Metallzentrum zu binden. Zweifach koordinierte Komplexe wurden vor allem mit 3d-Übergangsmetallen isoliert, da das Metallzentrum wegen seiner geringen Größe leichter fähig ist, eine Koordination zusätzlicher Donoren zu blockieren.^[2]

Bemerkenswert ist ein neuer Beitrag von Power et al.,^[4] in dem neuartige, zweifach koordinierte Komplexe vorgestellt werden, in denen ein Teil der sterischen Abschirmung nicht von organischen Hilfsliganden wie denen in Schema 1, sondern von einem zweiten Metallfragment herrührt, das eine Metall-Metall-Bindung eingeht. Komplexe dieser Art, die Metall-Metall-Bindungen zwischen Metallzentren unterschiedlichen Charakters enthalten, wurden als „xenophil“ bezeichnet.^[5] Solche Komplexe verbinden die Eigenschaften

zweier Metallarten, was die Möglichkeit eröffnet, neue Erkenntnisse über die chemische Bindung zu gewinnen und Reaktivitätsmuster auf interessante Weise zu kombinieren.

Die neuen xenophilen Komplexe der Arbeitsgruppe von Power gehen, wie in Schema 2 gezeigt, aus der Addition von



Schema 2. Synthese von Metallkomplexen mit zweifach koordinierten Metallzentren, stabilisiert durch dative Metall-Metall-Bindungen.

K[CpFe(CO)₂] (mit Cp = C₅H₅) an die Dimere [(Aryl)M(μ-Cl)]₂ (mit Aryl = 2,6-(2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₃)₂-3,5-*i*-Pr₂C₆H₃ und M = Cr, Mn oder Fe) mit Dreifachkoordination hervor. Die Eliminierung von KCl ergibt die Metall-Metall-Komplexe [(Aryl)MFe(CO)₂Cp]. Die Struktur des Komplexes mit M = Fe ist in Abbildung 1 gezeigt. Wie die Abbildung zeigt, umschließen die *ortho*-Substituenten der Arylringe das zweifach koordinierte Metallzentrum und verhindern auf diese Weise die Bildung einer dritten Bindung an das Fe(1)-Zentrum. Die sperrigen Substituenten halten zudem die Metallatome mit den Winkeln von 163.9(1)° bzw. 166.82(6)° am Fe und Mn in einer nahezu linearen Geometrie fest.

Die Metall-Metall-Abstände in den Komplexen sind sehr klein: 2.3931(8) (Fe-Fe), 2.4512(5) (Fe-Mn) und 2.4887(5) Å (Fe-Cr). Die kurze Bindung könnte aus der niedrigen Koor-

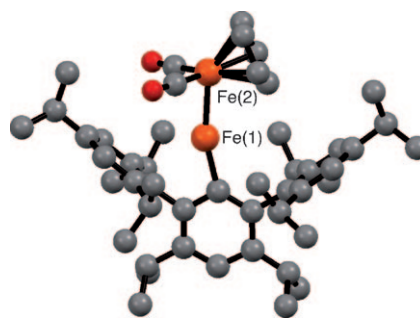


Abbildung 1. Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur von [(Aryl)Fe(CO)₂Cp] im Kristall. Fe orange, O rot, C grau.

[*] Prof. P. L. Holland
Department of Chemistry, University of Rochester
Rochester, NY 14627 (USA)
E-Mail: holland@chem.rochester.edu
Homepage: <http://chem.rochester.edu/~plhgrp/>

[**] Die Forschungen des Autors zur metallorganischen Chemie werden gefördert vom U.S. Department of Energy (DE-FG02-09ER16089).

dinationszahl von M resultieren, die in den Fe-Fe- und Fe-Mn-Komplexen 2 beträgt. Diese Komplexe sind die ersten kristallographisch charakterisierten Verbindungen, die ein zweifach koordiniertes Übergangsmetallzentrum mit einer Metall-Metall-Bindung aufweisen. (Hier definiere ich „Übergangsmetall“ als ein Metall mit einer teilweise gefüllten d-Valenzschale; es gibt zahlreiche Beispiele für zweifach koordinierte Metallzentren mit einer d^{10} -Konfiguration, die eine Metall-Metall-Bindung eingehen.) Im neuen Fe-Cr-Komplex ist das Chromatom wegen eines kleinen Cr-C(Aren)-Abstandes von 2.365(2) Å stattdessen dreifach koordiniert; derartig schwache sekundäre Wechselwirkungen wurden zuvor in niedrig koordinierten Komplexen ähnlicher Arylliganden nachgewiesen.^[2]

Ein interessantes Merkmal des Dimetallzentrums in den neuen Verbindungen ist der unterschiedliche Spinzustand der Metallzentren. Wie magnetische Messungen zeigen, ist das niedrig koordinierte Metallzentrum in jeder Verbindung paramagnetisch und im High-Spin-Zustand, während die $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}$ -Einheit immer diamagnetisch ist und eine elektronische Low-Spin-Konfiguration am Eisen aufweist. Der Unterschied beruht vermutlich auf der Koordination der Metallatome. Die kleine Zahl der Bindungen an niedrig koordinierten Metallionen liefert relativ ungestörte Ligandenfelder, die zu einer High-Spin-Konfiguration führen, während die ausgeprägte Fähigkeit zur π -Rückbindung der CO-Liganden eine größere Ligandenfeldaufspaltung und eine Low-Spin-Konfiguration an den höher koordinierten Eisenatomen ergibt. Ein vergleichbares Nebeneinander verschiedener Spinzustände wurde bei anderen xenophilen Komplexen beobachtet, die Metallocarbonyl-einheiten enthalten.^[5]

Die unterschiedlichen Eigenschaften zwischen den High-Spin- und Low-Spin-Metallzentren der neuen Komplexe wurden sowohl spektroskopisch als auch mithilfe von Rechnungen ermittelt. Die Mößbauer-Spektroskopie des Eisen-Eisen-Komplexes zeigt, dass die Umgebung des Carbonyl-gebundenen Eisenatoms vergleichbar mit der des freien $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ ist. Die Streckschwingungsfrequenzen der CO-Bindungen in allen drei Komplexen sind in den Dimetallkomplexen höher als im freien $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$, was darauf schließen lässt, dass ein Teil der Elektronendichte vom $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ auf das andere Metallzentrum übertragen wird. Darüber hinaus zeigen Dichtefunktionalrechnungen erhebliche Unterschiede in der Ladung zwischen den beiden Eisenatomen in $[(\text{Aryl})\text{FeFe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$, mit $+1.12\text{ e}^-$ an Fe(1) und -1.35 e^- an Fe(2). Zusammengefasst weisen die experimentellen und berechneten Ergebnisse darauf hin, dass die Metall-Metall-Bindung am besten als eine dative Wechselwirkung zu beschreiben ist, in der die $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}^-$ -Einheit ein Eisen-gebundenes freies Elektronenpaar mit der $\{(\text{Aryl})\text{Fe}\}^+$ -Einheit teilt. Somit ist eindeutig nachgewiesen, dass diese Dieisenspezies ein gemischtvalenter Eisen(0)-Eisen(II)-Komplex ist.

Mithilfe einer Vorgehensweise, die Spektroskopie, Magnetismus, Kristallographie und Theorie verbindet, wurden die Charakteristiken einer neuen Art von xenophilen Komplexen bestimmt, in denen eines der beteiligten Metallzentren zweifach koordiniert ist. Die niedrige Koordinationszahl ei-

nes der Metallzentren deutet darauf hin, dass von diesem eine weitere Reaktivität ausgehen könnte; tatsächlich haben zwei- und dreifach koordinierte Komplexe eine besondere Befähigung zur Aktivierung und Transformation kleiner Moleküle.^[1,6] Metall-Metall-Bindungen sind ebenfalls reaktiv, womit wir hier eine besondere und vielversprechende Eigenschaftskombination für Reaktionen mit kleinen Molekülen vorfinden.

Das Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung eröffnet zudem die Möglichkeit, den Austausch zwischen den Metallzentren als einen Weg zu nutzen, um die Reaktivität an einem zweifach koordinierten Metallzentrum zu steuern. Bekannt ist beispielsweise, dass sich $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}$ -Gruppen mit ihren Sauerstoffatomen an Lewis-Säuren binden (eine Wechselwirkung, die durch Reaktivitäts- und Strukturuntersuchungen nachgewiesen wurde).^[7] So wäre es möglich, die Elektrophilie des zweifach koordinierten Metallzentrums durch Bindung einer Lewis-Säure an das diamagnetische Metallzentrum und durch einen über die Metall-Metall-Bindung übertragenen Relaiseffekt zu beeinflussen. Wegen der umfangreichen Kenntnisse über dative Metall-Metall-Bindungen^[8] werden weitere kreative Ideen nur durch unseren Ideenreichtum begrenzt.

Eingegangen am 17. Februar 2011

Online veröffentlicht am 10. Juni 2011

- [1] a) D. C. Bradley, M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 273; b) C. C. Cummins, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, 47, 685; c) P. T. Wolczanski, *Chem. Commun.* **2009**, 740.
- [2] P. P. Power, *Comments Inorg. Chem.* **1989**, 8, 177.
- [3] a) A. M. LaPointe, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 359; b) D. L. Kays, A. R. Cowley, *Chem. Commun.* **2007**, 1053; c) H. Y. Au-Yeung, C. H. Lam, C.-K. Lam, W.-Y. Wong, H. K. Lee, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7695; d) W. M. Reiff, C. E. Schulz, M.-H. Whangbo, J. I. Seo, Y. S. Lee, G. R. Potratz, C. W. Spicer, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 404; e) C. A. Laskowski, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13846; f) C. Ni, T. A. Stich, G. J. Long, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4466; g) C. A. Laskowski, A. J. M. Miller, G. L. Hillhouse, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 771.
- [4] H. Lei, J.-D. Guo, J. C. Fetting, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17399.
- [5] a) M. Herberhold, G.-X. Jin, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 964; b) L. H. Gade, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2089; c) B. R. Whittlesey, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206–207, 395; d) M. Akita, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4540.
- [6] a) P. T. Wolczanski, *Polyhedron* **1995**, 14, 3335; b) P. L. Holland, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 905; c) H. Fan, B. C. Fullmer, M. Pink, K. G. Caulton, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9112; d) S. Kundu, Y. Choliy, G. Zhuo, R. Ahuja, T. J. Emge, R. Warmuth, M. Brookhart, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Organometallics* **2009**, 28, 5432.
- [7] a) A. E. Crease, P. Legzdins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 268; b) S. J. LaCroce, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2312; c) A. Recknagel, A. Steiner, S. Brooker, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1373.
- [8] a) J. A. Shipley, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, *Organometallics* **1991**, 10, 3620; b) R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, J. A. Shipley, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3155.